

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

44

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>G02B 1/04, 1/10</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/08493</b> (43) Date de publication internationale: 17 février 2000 (17.02.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01887</p> <p>(22) Date de dépôt international: 30 juillet 1999 (30.07.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/09826 31 juillet 1998 (31.07.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147, rue de Paris, F-94227 Charenton Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DEGAND, Jean-Pierre [FR/FR]; 41, rue du Sentier, F-75002 Paris (FR). ROBERT, Anne [FR/FR]; 5, rue Paul Gauguin, F-94000 Créteil (FR).</p> <p>(74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	

(54) Title: OPHTHALMIC ORGANIC GLASS LENS COMPRISING A SHOCKPROOF PRIMER LAYER BASED ON POLYURETHANE LATEX AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre: LENTILLE OPHTALMIQUE EN VERRE ORGANIQUE COMPORTANT UNE COUCHE DE PRIMAIRE ANTI-CHOC A BASE DE LATEX DE POLYURETHANE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

(57) Abstract

The invention concerns an ophthalmic lens comprising an organic glass substrate, at least an abrasion-resistant coating and at least a primer layer intervening between the substrate and the abrasion-resistant coating, the shockproof primer layer being formed from a latex composition comprising at least a polyurethane latex and a polyurethane crosslinking agent and free from all latex including butadiene units. The invention is applicable to spectacles.

(57) Abrégé

La lentille ophtalmique selon l'invention comprend un substrat en verre organique, au moins un revêtement anti-abrasion et au moins une couche de primaire intercalée entre le substrat et le revêtement anti-abrasion, la couche de primaire anti-chocs étant formée à partir d'une composition de latex comprenant au moins un latex de polyuréthane et un agent de réticulation des polyuréthanes et étant exempte de tout latex incluant des motifs butadiène. Application: aux verres de lunette.

**BEST AVAILABLE COPY**

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**Lentille ophtalmique en verre organique comportant une couche de primaire anti-chocs à base de latex de polyuréthane et son procédé de fabrication.**

La présente invention concerne une lentille ophtalmique en verre organique comportant une couche de primaire anti-chocs à base de latex de polyuréthane et son procédé de fabrication.

5 Les lentilles ophtalmiques en verre organique sont plus sensibles à la rayure et à l'abrasion que les lentilles en verre minéral.

Il est connu de protéger en surface les lentilles en verre organique au moyen de revêtements durs (anti-abrasion) généralement à base de polysiloxane.

10 Il est également connu de traiter les lentilles en verre organique de façon à empêcher la formation de reflets parasites gênants pour le porteur de la lentille et ses interlocuteurs. La lentille est alors pourvue d'un revêtement anti-reflets mono- ou multicouche, généralement en matière minérale.

15 Lorsque la lentille comporte dans sa structure un revêtement dur anti-abrasion, le revêtement anti-reflets est déposé sur la surface de la couche anti-abrasion. Un tel empilement diminue la résistance aux chocs, en rigidifiant le système qui devient alors cassant. Ce problème est bien connu dans l'industrie des lentilles ophtalmiques en verre organique.

20 Pour remédier à cet inconvénient on a proposé de disposer une couche de primaire anti-chocs entre la lentille en verre organique et le revêtement dur anti-abrasion.

25 Ainsi, les brevets japonais 63-141001 et 63-87223 décrivent des lentilles en verre organique comportant un primaire anti-chocs à base de résine de polyuréthane thermoplastique. Le brevet US 5015523 quant à lui préconise l'emploi de primaires anti-chocs acryliques cependant que le

brevet européen EP-0 404 111 décrit l'utilisation de primaires anti-chocs à base de polyuréthane thermodurcissable.

Le document US 5,316,791 préconise l'utilisation d'une couche de primaire anti-chocs formée à partir d'une dispersion aqueuse de polyuréthane appliquée directement sur une surface du substrat en verre organique. Pour former la couche de primaire anti-chocs, la dispersion aqueuse est séchée et durcie à l'air, à température ambiante (21-27°C).

Les procédés et primaires de l'art antérieur ne donnent pas entière satisfaction.

En particulier, il est souhaitable :

- d'améliorer l'aspect cosmétique des verres, c'est-à-dire éliminer toute imperfection optique (coulures ou cratères visibles à l'oeil nu),
- fournir un procédé de mise en oeuvre plus facile et plus rapide,
- en particulier, le brevet US 5,316,791 mentionne des délais assez courts pour le durcissement du primaire à température ambiante (de l'ordre de 15 minutes), mais cependant, en pratique, il s'avère que les délais de durcissement du primaire sont exagérément longs (jusqu'à plusieurs jours).

La demanderesse vient de découvrir, d'une façon inattendue, que l'utilisation de compositions de latex contenant au moins un latex de polyuréthane et un agent de réticulation du polyuréthane, mais exempt de tout latex incluant des motifs butadiène, permettait d'obtenir des couches de primaire anti-chocs entre un substrat en verre organique et un revêtement dur anti-abrasion, éventuellement revêtu d'un revêtement anti-reflets, ayant les propriétés voulues de résistance aux chocs, de cosmétique et dont par ailleurs l'indice peut être, le cas échéant, aisément adapté à l'indice de réfraction du verre organique, sans nuire aux propriétés de résistance à l'abrasion et anti-reflets des revêtements anti-abrasion et anti-reflets.

La présente invention a donc pour objet une lentille ophtalmique comprenant un substrat en verre organique, au moins un revêtement anti-abrasion et au moins une couche de primaire anti-chocs intercalée entre le verre organique et le revêtement anti-abrasion dont la couche de primaire anti-chocs est formée à partir d'une composition de latex comprenant au moins un latex de polyuréthane et un agent de réticulation du

polyuréthane et exempte de tout latex incluant des motifs butadiène.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication de cette lentille.

Comme cela est bien connu, les latex sont des dispersions stables  
5 d'un polymère dans un milieu aqueux.

Les compositions de latex de la présente invention peuvent être constituées uniquement d'un ou plusieurs latex de polyuréthane ou peuvent être également constituées d'un ou plusieurs latex de polyuréthane mélangés avec un ou plusieurs autres latex ne comportant  
10 pas de motifs butadiène, en particulier des latex (méth)acryliques.

Les latex utilisés comportent de préférence de 30 à 70 % en poids d'extrait sec.

Les latex de polyuréthane sont bien connus et peuvent être obtenus commercialement.

Les latex de polyuréthane préférés sont des latex de polyuréthane contenant des motifs polyesters. De préférence, les polyuréthannes sont des polyuréthannes obtenus par polymérisation d'un polyisocyanate aliphatique et d'un polyol aliphatique.  
15

De tels latex de polyuréthane peuvent être obtenus auprès de la société ZENECA RESINS sous la dénomination Néorez ®.  
20

Les latex (méth)acryliques (ACM) sont également bien connus.

Les latex poly(méth)acryliques sont des latex de copolymères constitués principalement par un (méth)acrylate, tel que par exemple le (méth)acrylate d'éthyle ou de butyle, ou de méthoxy ou éthoxyéthyle, avec  
25 une proportion généralement mineure d'au moins un autre comonomère, tel que par exemple du styrène.

Les latex de poly(méth)acrylique recommandés dans les compositions de latex selon l'invention, sont les latex de copolymères acrylate-styrène.

De tels latex de copolymères acrylate-styrène sont disponibles commercialement auprès de la société ZENECA RESINS sous la dénomination Néocryl®.  
30

Lorsqu'il est présent, le latex (méth)acrylique ou le mélange de latex (méth)acryliques représente en général 10 à 90%, de préférence 10 à  
35 60% et mieux 40 à 60% du poids total des latex présents dans la

composition.

Un autre constituant essentiel des compositions de latex selon l'invention est l'agent de réticulation du polyuréthane. Les agents de réticulation des polyuréthanes sont bien connus et on peut citer parmi  
5 ceux-ci les aziridines polyfonctionnelles, les résines de mélamine méthoxyméthylée ou d'urée, par exemple les résines mélamine méthoxyméthylée/formaldéhyde et urée/formaldéhyde, les carbodiimides, les polyisocyanates et les polyisocyanates bloqués. Les agents de réticulation préférés sont les aziridines, en particulier les  
10 aziridines trifonctionnelles.

Un dérivé d'aziridine recommandé est commercialisé sous la dénomination CX 100 par la société ZENECA RESINS.

Un dérivé de carbodiimide dispersable dans l'eau est commercialisé par UNION CARBIDE sous la dénomination XL-29 SE.

15 Un dérivé polyisocyanate dispersable dans l'eau est commercialisé par BAYER sous la dénomination XP 7063 et un dérivé de méthoxyméthylmélamine par la Société CYTEC sous la dénomination CYMEL® 303.

La quantité d'agent de réticulation dans les compositions de latex selon l'invention est généralement de 0,1 à 5% en poids par rapport  
20 au poids total de la solution de latex dans la composition, de préférence de l'ordre de 3%.

L'agent de réticulation est ajouté dans le latex déjà préparé.

L'incorporation d'un agent de réticulation dans les compositions  
25 de primaire de l'invention et l'obtention d'une couche de primaire réticulé conduit de façon surprenante à une amélioration de la résistance aux chocs et plus particulièrement pour les couches de primaire relativement mince, généralement inférieure à 1,5 µm.

Dans le présent document, sauf indication contraire, les  
30 pourcentages en poids de latex, représentent les pourcentages des solutions de latex incorporées dans les compositions, y compris les poids d'eau et de solvants éventuels de ces solutions.

Les compositions de latex selon l'invention peuvent comporter tout ingrédient classiquement utilisé dans les couches primaires pour  
35 l'adhésion de revêtement anti-abrasion sur des lentilles ophtalmiques en

verre organique. En particulier, elles peuvent comprendre un agent anti-oxydant, un absorbeur UV, un agent tensio-actif, dans les proportions classiquement utilisées.

Comme agents tensio-actifs, on peut utiliser le Baysilone OL 31, le FC 430 commercialisés par la société 3M, le Silwet LS 7657, L 7604 ou L 77 de la société OSI Specialities.

La quantité d'agent tensio-actif, utilisée est généralement de 0 à 1% en poids par rapport au poids total des latex présents dans la composition.

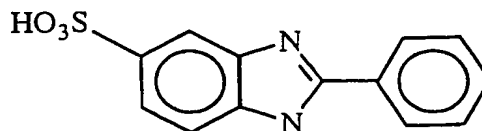
D'une manière générale, l'extrait sec de latex dans les compositions de l'invention varie de 5 à 40 % en poids, préférentiellement 7-35 % en poids, et mieux encore de l'ordre de 10 à 30 % en poids de la composition.

Les compositions de latex selon l'invention peuvent comprendre un absorbeur UV dans des proportions, variant de 0 à 10% en poids en matière active, de préférence de 0 à 5% en poids, et mieux encore de l'ordre de 2,5 % en poids.

L'absorbeur UV est de préférence choisi soluble ou facilement dispersable en solution aqueuse.

Comme absorbeur UV, on utilisera de préférence un absorbeur UV de type benzimidazole, et de préférence du type comportant une fonction sulfonate.

A titre d'exemple d'un tel absorbeur UV, on peut citer le PARSOL HS qui est le sel de sodium de l'acide sulfonique suivant :



commercialisé par la société GIVAUDAN.

Les substrats des lentilles conformes à la présente invention sont tous substrats en verre organique couramment utilisés pour les lentilles ophtalmiques organiques.

Parmi les substrats convenant pour les lentilles selon l'invention, on peut citer des substrats obtenus par polymérisation, des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier les (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que le méthyl(méth)acrylate et l'éthyl(méth)acrylate, les dérivés allyliques tels que les allylcarbonates de polyol aliphatique ou aromatique, linéaires ou ramifiés, les thio(méth)acryliques, les thiouréthannes, les (méth)acrylates aromatiques polyéthoxylés tels que les bisphénols-A diméthacrylates polyéthoxylés.

Parmi les substrats recommandés, on peut citer des substrats obtenus par polymérisation des allyl carbonates de polyols parmi lesquels on peut mentionner l'éthylène glycol bis allyl carbonate, le diéthylène glycol bis 2-méthyl carbonate, le diéthylène glycol bis (allyl carbonate), l'éthylène glycol bis (2-chloro allyl carbonate), le triéthylène glycol bis (allyl carbonate), le 1,3-propane diol bis (allyl carbonate), le propylène glycol bis (2-éthyl allyl carbonate), le 1,3-butane diol bis (allyl carbonate), le 1,4-butane diol bis (2-bromo allyl carbonate), le dipropylène glycol bis (allyl carbonate), le triméthylène glycol bis (2-éthyl allyl carbonate), le pentaméthylène glycol bis (allyl carbonate), l'isopropylène bis phénol-A bis (allyl carbonate).

Les substrats particulièrement recommandés sont les substrats obtenus par polymérisation du bis allyl carbonate du diéthylène glycol, vendu sous la dénomination commerciale CR39® par la Société PPG INDUSTRIE (lentille ORMA® ESSILOR).

Parmi les substrats également recommandés, on peut citer les substrats obtenus par polymérisation de monomères thio(méth)acryliques, tels que ceux décrits dans la demande de brevet français FR-A-2 734 827.

Bien évidemment, les substrats peuvent être obtenus par polymérisation de mélanges des monomères ci-dessus.

Les revêtements durs anti-abrasion des lentilles ophtalmiques selon l'invention peuvent être tous revêtements anti-abrasion connus dans le domaine de l'optique ophtalmique.

Parmi les revêtements durs anti-abrasion recommandés dans la présente invention, on peut citer les revêtements obtenus à partir de compositions à base d'hydrolysats de silane, en particulier d'hydrolysats



d'époxysilane, telles que celles décrites dans la demande de brevet français n° 93 02649.

5 Une composition pour revêtement dur anti-abrasion préférée, comprend par rapport au poids total de la composition environ 22% de glycidoxypropylméthyltriméthoxysilane, 62% de silice colloïdale à 30% de matière active et 0,70% d'acétylacétonate d'aluminium (catalyseur), le reste étant essentiellement constitué par les solvants classiquement utilisés pour la formulation de telles compositions.

10 Comme indiqué précédemment, la lentille ophtalmique selon l'invention peut comporter en outre un revêtement anti-reflets déposé sur le revêtement anti-abrasion.

A titre d'exemple, le revêtement anti-reflets peut être constitué d'un film mono- ou multicouche, de matériaux diélectriques tels que  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  ou  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ou leurs mélanges. Il devient ainsi possible d'empêcher l'apparition d'une réflexion à l'interface lentille-air.

Ce revêtement anti-reflets est appliqué généralement par dépôt sous vide selon l'une des techniques suivantes :

20 1/ Par évaporation, éventuellement assistée par faisceau ionique.

2/ Par pulvérisation par faisceau d'ions.

3/ Par pulvérisation cathodique.

4/ Par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

25 Outre le dépôt sous vide, on peut aussi envisager un dépôt d'une couche minérale par voie sol/gel, (par exemple à partir d'hydrolysats de tétraéthoxysilane).

Dans le cas où la pellicule comprend une seule couche, son épaisseur optique doit être égale à  $\lambda/4$  où  $\lambda$  est une longueur d'onde comprise entre 450 et 650 nm.

30 Dans le cas d'un film multicouche comportant trois couches, on peut utiliser une combinaison correspondant à des épaisseurs optiques respectives  $\lambda/4$ - $\lambda/2$ - $\lambda/4$  ou  $\lambda/4$ - $\lambda/4$ - $\lambda/4$ .

35 On peut en outre utiliser un film équivalent formé par plus de couches, à la place de l'une quelconque des couches faisant partie des trois couches précitées.

Les lentilles ophtalmiques selon l'invention peuvent être constituées d'un substrat en verre organique revêtu sur sa face arrière ou sa face avant d'une intercouche de primaire anti-chocs selon l'invention, d'un revêtement anti-abrasion déposé sur la couche de primaire et éventuellement d'un revêtement anti-reflets sur le revêtement anti-abrasion.

Egalement, le substrat peut être revêtu sur ses deux faces d'une couche de primaire anti-chocs selon l'invention, d'un revêtement anti-abrasion et éventuellement d'un revêtement anti-reflets.

Les lentilles ophtalmiques préférées selon l'invention comportent une seule couche de primaire anti-chocs déposée en face arrière de la lentille et, sur chacune des faces, un revêtement anti-abrasion et un revêtement anti-reflets appliqué sur le revêtement anti-abrasion.

Par exemple, on obtient une telle lentille en déposant une couche de la composition de latex par centrifugation sur la face arrière de la lentille. On soumet alors la couche à une cuisson à une température d'au moins 70°C pour former la couche de primaire anti-choc. La température de cuisson du primaire peut varier de 70°C à 140°C mais est de préférence de l'ordre de 90°C, la durée de cuisson variant de plusieurs heures à quelques minutes mais étant généralement de 1 heure environ. On applique ensuite par trempage ("dip coating") le revêtement dur anti-abrasion sur les deux faces de la lentille. Enfin après durcissement de ce revêtement dur, on applique un revêtement anti-reflets sur les deux faces de la lentille.

Une lentille ophtalmique ainsi obtenue présente une excellente résistance à l'abrasion sur sa face avant, la plus sollicitée lors des manipulations de ses lunettes par l'utilisateur et une excellente résistance aux chocs.

Selon la présente invention, l'épaisseur de la couche de primaire anti-chocs obtenue après cuisson, est de préférence comprise entre 0,2 et 2,5  $\mu\text{m}$  et plus particulièrement entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$ .

L'épaisseur du revêtement anti-abrasion est quant à lui généralement compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  et plus particulièrement entre 2 et 6  $\mu\text{m}$ .

La présente invention a donc également pour objet un procédé de

5 fabrication d'une lentille comprenant un substrat en verre organique, au moins un revêtement dur anti-abrasion, éventuellement recouvert d'un revêtement anti-reflets, et au moins une couche de primaire anti-chocs intercalée entre le substrat et le revêtement anti-abrasion, le procédé

comprenant :  
- le dépôt sur au moins une face du substrat, par exemple par centrifugation, d'une couche d'une composition de latex telle que définie ci-dessus;

10 - la cuisson de cette composition de latex à une température d'au moins 70°C pour former la ou les couches de primaire anti-chocs;

- le dépôt sur la ou les couches de primaire anti-chocs formées d'un revêtement dur anti-abrasion; et, facultativement,

- le dépôt sur le ou les revêtements durs anti-abrasion d'un revêtement anti-reflets.

15 Les exemples suivants illustrent la présente invention.

Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

### EXEMPLES COMPARATIFS A à C et EXEMPLES 1 à 7

20 On a déposé par centrifugation (1500 tours/minute pendant 10 à 15 secondes) sur la face arrière de lentilles en verre organique (ORMA® en CR 39® de la société ESSILOR) les compositions de latex selon l'invention indiquées dans le tableau I ci-dessous, et modifiées par  
25 dilution afin d'obtenir la viscosité souhaitée.

Les compositions de latex sont ensuite cuites à 90°C pendant 1 heure pour obtenir des couches de primaire anti-chocs ayant les épaisseurs indiquées au tableau I.

30 Après refroidissement, on déposait sur les faces de chacune des lentilles un revêtement anti-abrasion par trempage (procédé dit de "dip-coating" et on cuisait 1 heure à 90°C.

35 La composition anti-abrasion comprenait, par rapport au poids total de la composition, 22% de glycidoxypropylméthyltriméthoxysilane, 62% de silice colloïdale à 30 % dans le méthanol et 0,70% d'acétylacétonate d'aluminium (catalyseur), le complément étant

essentiellement constitué d'eau et de solvants classiques.

Les épaisseurs de couches anti-abrasion sont également données dans le tableau I.

5 Les lentilles revêtues de la couche primaire anti-chocs et du revêtement anti-abrasion étaient ensuite soumises à un traitement anti-reflets par évaporation sous vide (déposé sur les deux faces de chaque lentille).

Le revêtement anti-reflets sur le revêtement anti-abrasion était obtenu par dépôt sous vide :

- 10 - d'une première couche à base d'oxyde de zirconium et de titane,  
- d'une deuxième couche à base de  $\text{SiO}_2$ ,

l'épaisseur optique pour ces deux couches prises globalement étant voisine de  $\lambda/4$

- 15 - d'une troisième couche à base de  $\text{TiO}_2$ , d'épaisseur optique  $\lambda/2$   
- d'une quatrième couche à base de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur optique  $\lambda/4$ .

La résistance à l'abrasion a été évaluée par détermination de la valeur BAYER sur les substrats revêtus de la couche de primaire anti-chocs et du revêtement anti-abrasion. La détermination de cette valeur BAYER a été établie conformément à la norme ASTM F 735.81.

20 La résistance aux chocs des lentilles ophtalmiques obtenues a été déterminée sur les substrats revêtus de la couche de primaire, de la couche de revêtement anti-abrasion et du revêtement anti-reflets conformément au test de la chute de bille. Dans ce test, on fait tomber des billes avec une énergie croissante au centre du verre revêtu jusqu'à  
25 l'étoilement ou la cassure de celui-ci. L'énergie minimale imposée lors de ce test est de 15,2 g/mètre (correspondant à la première hauteur de chute). Cette énergie est de 200 mJoules et correspond à la valeur minimum imposée par la FDA américaine. On calcule ensuite l'énergie moyenne de rupture du substrat revêtu.

30 Le verre présente une bonne qualité cosmétique (X) si il passe avec succès les 3 contrôles suivants :

1) Visualisation du verre à l'oeil nu en transmission, à l'aide d'une lampe néon classique.

Le verre ne doit présenter aucun défaut, en particulier absence de cratères, points brillants ou rayures.

2) Visualisation du verre à l'oeil nu en réflexion.

Le verre ne doit présenter aucun défaut, en particulier absence de coulées dues aux sirops formés lors de la polymérisation.

3) Visualisation du verre à l'oeil au moyen d'une lampe à arc en transmission.

5

Le verre ne doit présenter aucun défaut.

Le test permet de voir la présence de coulures éventuelles sur la couche de latex et celle du vernis anti-abrasion.

Les résultats sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I

Composition du latex									
Exemple		PU Latex (méth)acrylique		Agent de réticulation		Epaisseur Energie		Epaisseur	
N°	Type	% en poids	Type	% en poids	Type	% en poids	mJ	anti-abrasion	cosmétique
						$\mu\text{m}$		$\mu\text{m}$	
A	R961	100	-	-	-	1,0	1600 $\pm$ 500	2,2 ou 1,0 $\pm$ 0,1	3,5
B	-	-	A623	100	CX 100	3	800 $\pm$ 200	1,6 $\pm$ 0,1	4,4
C	-	-	A639	100	CX 100	3	800 $\pm$ 200	1,3 $\pm$ 0,1	2,7
1	R962	100	-	-	CX 100	3	1200 $\pm$ 350	0,8 $\pm$ 0,1	2,5
2	W234	100	-	-	CX 100	3	1900 $\pm$ 600	0,8 $\pm$ 0,1	2,2
3	W234	50	A639	50	CX 100	3	1100 $\pm$ 250	2,0 $\pm$ 0,1	3
4	W790	50	A639	50	CX 100	3	1200 $\pm$ 200	1,0 $\pm$ 0,1	2,7
5	R961	66,6	A623	33,3	CX 100	3	900 $\pm$ 220	1,5 $\pm$ 0,1	1,95
6	R972	40	A639	60	CX 100	3	1100 $\pm$ 400	2,0 $\pm$ 0,1	1,9
7	R974	40	A639	60	CX 100	3	1100 $\pm$ 400	1,8 $\pm$ 0,1	1,9

diffusion non  
contrôlée

X = bonne cosmétique

Nature et caractéristique des latex utilisés  
(Données Fournisseurs).

5		Nature du primaire	Type de dispersion aqueuse	% en poids extrait sec	% en poids N. méthylpyrrolidone (solvant)	Viscosité (mPa.s) 25°C
		Néorez R961 (1)	PU(PES) aliphatique	34	17	300
10		Néorez R962 (1)	PU(PES) aliphatique	34	17	225
		Néorez R972 (1)	PU(PES) aliphatique	34	9	100
		Néorez R974 (1)	PU(PES) aliphatique	40	4	300
15		Néocryl A623 (1)	acrylique/ styrène	35	10.6 (butyl glycol)	100
		Néocryl A639 (1)	acrylique/ styrène	45	-	200
		W 231 (2)	PU(PES) aliphatique	30	12.2	100
20		W 234 (2)	PU(PES) aliphatique	30	9.6	100
		W 755 (2)	PU(PES) aliphatique	60	-	100
		W 781 (2)	PU(PES) aliphatique	40	-	150
25		W 790 (2)	PU(PES) aliphatique	40	9.8	100

Fournisseurs : ZENECA (1) ; BAXENDEN (2).

30 PU(PES) aliphatique = polyuréthane à motif polyester  
aliphatique.

e Les dispersions aqueuses (latex) sont diluées avec de l'eau pour  
obtenir la viscosité souhaitée. Pour un dépôt centrifuge à  
1500 tours/minute pendant 10 à 15 secondes, la viscosité est réglée par  
dilution dans l'eau, généralement de l'ordre de 50%, pour obtenir une

couche de primaire d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Dans le cas d'un dépôt au trempé, la composition comprendra en général 30% de latex et 70% d'eau.

La vitesse de démouillage est généralement de 12 cm/minute.

5 Les exemples ci-dessus montrent qu'en utilisant les compositions de latex selon l'invention on obtient des couches de primaires anti-chocs améliorant la résistance aux chocs des lentilles sans nuire à la cosmétique de la lentille.

## 10 EXEMPLES 8 à 12

On a réalisé des lentilles, comme décrit aux exemples précédents, mais en faisant varier, dans les latex utilisés la proportion de latex de polyuréthane et de latex (méth)acrylique. Les compositions des latex et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II. Toutes les  
15 compositions de latex contenaient 3% en poids d'agent de réticulation CX 100, et les couches de primaire avaient toutes une épaisseur de 3,5  $\mu\text{m}$ .

TABLEAU II

Exemple N°	Composition du latex % en poids		Epaisseur des lentilles au centre mm	Energie de rupture mJ	Bayer	Cosmétique
	R 961	A 631				
8	90	10	2,04	1170 $\pm$ 230	1,7	x
9	80	20	2,04	930 $\pm$ 220	1,9	x
25 10	70	30	1,88	780 $\pm$ 240	1,8	x
11	60	40	1,9	820 $\pm$ 160	2,0	x
12	50	50	2,01	800 $\pm$ 200	2,0	x
13	40	60	2,04	880 $\pm$ 170	1,9	x

x = bonne cosmétique

Toutes les couches de primaire selon l'invention satisfont à l'essai de résistance à l'alcool isopropylique. Dans cet essai, on applique



entre l'index et la surface du verre organique revêtu de la couche de primaire un essuie-verre industriel CEMOI® imbibé d'alcool isopropylique. Sur une distance totale proche de 2,5 cm on effectue trois allers et retours de l'index en exerçant une pression de 200 g environ. La

5 résistance de la couche de primaire est évaluée visuellement en transmission à la lampe à arc ou par mesure d'épaisseur de la couche. Le fait que les couches de primaire selon l'invention satisfont cet essai permet de stocker les lentilles revêtues de la couche de primaire avant dépôt du revêtement dur anti-abrasion.

10 Les exemples ci-dessus montrent qu'on obtient des couches de primaire anti-chocs conduisant à un compromis des propriétés de résistance aux chocs et à l'abrasion particulièrement bon, en utilisant des mélanges de latex de polyuréthane et de latex acrylique selon l'invention.

## REVENDEICATIONS

1. Lentille ophtalmique comprenant un substrat en verre organique, au moins un revêtement anti-abrasion et au moins une couche de primaire anti-chocs intercalée entre le verre organique et le revêtement anti-abrasion, caractérisée en ce que la couche de primaire anti-chocs est formée à partir d'une composition de latex comprenant au moins un latex de polyuréthane et un agent de réticulation du polyuréthane et exempte de tout latex comportant des motifs butadiène.
2. Lentille ophtalmique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition de latex comprend en outre au moins un latex (méth)acrylique.
3. Lentille ophtalmique selon la revendication 2, caractérisée en ce que le latex (méth)acrylique représente 10 à 90%, de préférence 10 à 60% et mieux 40 à 60% du poids total des latex présents dans la composition.
4. Lentille ophtalmique selon la revendication 3, caractérisée en ce que le latex (méth)acrylique est un latex de copolymère acrylate-styrène.
5. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'agent de réticulation est présent à raison de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids de latex.
6. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent de réticulation est choisi parmi les aziridines polyfonctionnelles, les résines de mélamine méthoxyméthylée, les résines d'urée, les carbodiimides, les polyisocyanates et les polyisocyanates bloqués.
7. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une seule couche de primaire en face avant ou en face arrière du substrat, préférentiellement en face arrière du substrat.
8. Lentille ophtalmique selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend un revêtement anti-abrasion appliqué sur les deux faces de la lentille.
9. Lentille ophtalmique selon la revendication 8, caractérisée en

ce qu'elle comprend un revêtement anti-reflets déposé sur le revêtement anti-abrasion de chacune des faces de la lentille.

5 10. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend une couche de primaire et une couche anti-abrasion déposées sur la face avant et la face arrière du substrat.

11. Lentille ophtalmique selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend un revêtement anti-reflets déposé sur les revêtements anti-abrasion.

10 12. Procédé de fabrication d'une lentille ophtalmique, caractérisé en ce qu'il comprend :

- le dépôt sur au moins une face du substrat en verre organique d'une composition de latex telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 6;

15 - la cuisson de la composition de latex à une température d'au moins 70°C pour former la ou les couches de primaire anti-chocs; et

- le dépôt sur la ou les couches de primaire anti-chocs obtenues, d'un revêtement anti-abrasion.

20 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend en outre le dépôt sur le ou les revêtements anti-abrasion d'un revêtement anti-reflets.

*This Page Blank (uspto)*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01887

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 G02B1/04 G02B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G02B B29D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 316 791 A (FARBER BRUCE M ET AL) 31 May 1994 (1994-05-31) cited in the application claims 1,6 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 94-095136 XP002101529 & JP 06 043303 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 18 February 1994 (1994-02-18) abstract ---	1
A	EP 0 615 788 A (MINNESOTA MINING & MFG) 21 September 1994 (1994-09-21) claims 1,3,4,7 --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 1999

Date of mailing of the international search report

06/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01887

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 9649            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A25, AN 96-489075            XP002101520            &amp; JP 08 248204 A (ITO KAGAKU KOGYO KK),            27 September 1996 (1996-09-27)            abstract            -----         </p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/FR 99/01887

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5316791	A	31-05-1994	AT 151787 T AU 674389 B AU 6023294 A CA 2150237 A CN 1115989 A DE 69402682 D DE 69402682 T DK 680492 T EP 0680492 A ES 2104349 T GR 3024106 T JP 8505896 T SG 47408 A WO 9417116 A	15-05-1997 19-12-1996 15-08-1994 04-08-1994 31-01-1996 22-05-1997 16-10-1997 26-05-1997 08-11-1995 01-10-1997 31-10-1997 25-06-1996 17-04-1998 04-08-1994
JP 6043303	A	18-02-1994	NONE	
EP 0615788	A	21-09-1994	AU 676239 B AU 5502094 A CA 2115325 A JP 6347625 A	06-03-1997 15-09-1994 13-09-1994 22-12-1994
JP 8248204	A	27-09-1996	NONE	

*This Page Blank (uspto)*



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No

PCT/FR 99/01887

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 G02B1/04 G02B1/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 G02B 829D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 316 791 A (FARBER BRUCE M ET AL) 31 mai 1994 (1994-05-31) cité dans la demande revendications 1,6 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 94-095136 XP002101529 & JP 06 043303 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 18 février 1994 (1994-02-18) abrégé ---	1
A	EP 0 615 788 A (MINNESOTA MINING & MFG) 21 septembre 1994 (1994-09-21) revendications 1,3,4,7 ---	1
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Niaounakis, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PC1/FR 99/01887

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 9649            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A25, AN 96-489075            XP002101520            &amp; JP 08 248204 A (ITO KAGAKU KOGYO KK),            27 septembre 1996 (1996-09-27)            abrégé         </p>	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PLI/FR 99/01887

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5316791	A	31-05-1994	AT 151787 T	15-05-1997
			AU 674389 B	19-12-1996
			AU 6023294 A	15-08-1994
			CA 2150237 A	04-08-1994
			CN 1115989 A	31-01-1996
			DE 69402682 D	22-05-1997
			DE 69402682 T	16-10-1997
			DK 680492 T	26-05-1997
			EP 0680492 A	08-11-1995
			ES 2104349 T	01-10-1997
			GR 3024106 T	31-10-1997
			JP 8505896 T	25-06-1996
			SG 47408 A	17-04-1998
			WO 9417116 A	04-08-1994
-----				
JP 6043303	A	18-02-1994	AUCUN	
-----				
EP 0615788	A	21-09-1994	AU 676239 B	06-03-1997
			AU 5502094 A	15-09-1994
			CA 2115325 A	13-09-1994
			JP 6347625 A	22-12-1994
-----				
JP 8248204	A	27-09-1996	AUCUN	
-----				

**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**